Ueber einige Verbindungen des Bleihyperoxyds (der Bleisäure).

Chemische

Inaugural-Dissertation

welche

mit Genehmigung der philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

Mittwoch, den 3. April 1878, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten

Dr. phil. **Paul Hamberger,**

Assistent am chemischen Universitäts-Laboratorium

und

cand. phil. **Stanislaus Mądrzejewski**

öffentlich vertheidigen wird

Otto Seidel.

ACAD. LUGDUNAT. BATAV.

Breslau.

Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, Eingetr. Gen.,

Ursulinerstrasse Nr. 1.

Herrn

Geheimrath Prof. Dr. Löwig

aus Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543119_0071

I. Historisches.

Das Bleihyperoxyd (Bleisäure, PbO_2) wurde von Kurella und Scheele entdeckt; es ist also schon ein Jahrhundert bekannt. Die verschiedenen Darstellungsweisen desselben, welche man allmählig aufgefunden hat, laufen im allgemeinen darauf hinaus, die gewöhnliche Oxydationsstufe des Bleis, das Bleioxyd (PbO) resp. Chlorblei ($PbCl_2$) durch Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel höher zu oxydiren, oder auch das Bleihyperoxyd als solches aus seinen Verbindungen abzuscheiden. So erhält man Bleihyperoxyd durch Oxydation des Bleioxydes oder seiner Salze durch Chlor oder unterchlorige Säure. Besonders interessant erscheint aber die Darstellung des Bleihyperoxyds aus einer anderen Verbindung des vierwerthigen Bleis, dem Bleitetrachlorid. Sobrero und Selmi[1]) bringen in eine Chlornatriumlösung etwas Chlorblei und leiten dann in die Lösung Chlor, wovon auf ein Molekül Chlorblei zwei Atome Chlor aufgenommen werden, so dass man annehmen kann, die Lösung enthalte eine Doppelverbindung von Bleitetrachlorid mit Chlornatrium. Aus dieser Lösung nun fällen Alkalien Bleihyperoxyd. Eine andere

[1]) Annales de Chimie et de Physique 3me série 21,261.

Methode der Darstellung ist die Abscheidung des Bleihyperoxyds aus seinen Verbindungen. So erhält man es durch Behandeln der Mennige ($Pb_3 O_4$) mit Salpetersäure oder auch durch Zersetzung des bleisauren Kalis ($Pb O_3 K_2$) durch Säuren, welches sich durch anhaltendes Schmelzen von Bleioxyd mit Kali bildet.[1])

Das Bleihyperoxyd wurde lange Zeit analog dem Manganhyperoxyd als indifferentes Oxyd betrachtet, bis Fremy[2]) zeigte, dass das Bleihyperoxyd mit Kali und Natron krystallisirbare Verbindungen bildet. Nach der Analyse des Kaliumsalzes gab er demselben die Formel: $Pb O_3 K_2 + 3 H_2 O$. Er nannte daher auch das Bleihyperoxyd Bleisäure (acide plombique), und die Verbindungen derselben mit Metalloxyden Plumbate (plombates). Die Untersuchungen, welche er besonders in den Annales de Chimie et de Physique 1844 im Zusammenhange einer Arbeit über die Metallsäuren überhaupt veröffentlichte, sind für meine Untersuchungen der Ausgangspunkt gewesen, und es ist daher nothwendig, die Hauptthatsachen seiner Arbeit anzuführen.

Er stellt das Kalium- und Natriumsalz der Bleisäure durch anhaltendes Kochen von Bleihyperoxyd mit konzentrirter Kali- oder Natronlauge dar und giebt als Eigenschaften des Kaliumsalzes an, dass es weiss und zerfliesslich sei, in Rhomboëdern krystallisire und sich nur in Kalilauge ohne Zersetzung löse, während es mit Wasser behandelt sich bräune unter Abscheidung von Bleihyperoxyd. Das Salz entwickelt

---

[1]) Gmelin-Kraut. Anorganische Chemie III. Blei und Sauerstoff D. und Blei und Kalium.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. 3me série 12,490. Journ. de Pharm. [3] 3,30. Compt. rend. 15,1109.

bei starkem Erhitzen Sauerstoff. Vom Natriumsalze erwähnt er noch, dass es schwer in Wasser löslich sei und sich in demselben erst gelb und dann braun färbe.

Alsdann entwickelt Fremy eine Reihe von Thatsachen, die durch meine Untersuchungen eine nähere Erklärung und theilweise Modifizirung erfahren haben. Man stellt nach ihm unlösliche Plumbate dar, indem man an der Luft ein Gemenge von Bleioxyd und einem anderen Metalloxyde erhitzt, wobei besonders bei Anwendung von Kalk oder Baryt das Bleioxyd schnell Sauerstoff aufnimmt. Um die Mennige, welche man seit Dumas und Berzelius als eine Verbindung von einem Molekül Bleihyperoxyd mit zwei Molekülen Bleioxyd ansieht, durch Combination darzustellen, fügte Fremy zu einer Lösung von Bleioxyd in Kali bleisaures Kali hinzu, und es bildete sich augenblicklich ein gelbbrauner Niederschlag, von dem er behauptet, er sei ein Hydrat der Mennige. Von diesem Körper giebt er jedoch keine Analyse. Der Körper soll durch leichtes Austrocknen sich in wasserfreie Mennige von schön rother Farbe verwandeln und in konzentrirter Kalilauge ebenfalls sein Wasser verlieren.

Im Anschluss an diese Thatsachen behauptet Fremy die Darstellbarkeit der analogen Verbindungen der Bleisäure mit den in Kali löslichen Oxyden.

Am Schluss seiner Arbeit giebt er das für die Auffassung des Bleihyperoxyds entscheidend gewordene Resultat derselben, dass nämlich das Bleihyperoxyd die Rolle einer Säure spiele. Alsdann aber wendet er sein Resultat auf die Constitution der Mennige an und wiederholt, dass diese schon als bleisaures Bleioxyd betrachtet worden wäre, er habe aber durch die oben erwähnte Darstellung diese Annahme als gerechtfertigt erwiesen. Hierin befindet sich Fremy im

Irrthum, denn im Laufe meiner Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass der oben erwähnte gelbbraune Niederschlag, den er für ein Hydrat der Mennige erklärt, Bleisesquioxydhydrat, oder richtiger nach seiner Bildungsweise bleisaures Bleioxyd mit Wasser ist. An einer anderen Stelle[1]) erklärt er die Bildung der Mennige als analog mit der schon angegebenen Darstellungsweise der bleisauren Salze, welche darin besteht, dass man Bleioxyd mit anderen Metalloxyden erhitzt. Auch hier werden wir über die Sauerstoffzunahme durch keine Analyse aufgeklärt.

Was die erwähnte Verbindung, das Bleisesquioxydhydrat, anbetrifft, so ist durch Winkelblech[2]) das Sesquioxyd des Bleis bekannt geworden. Da es ihm nicht gelang, Bleisesquioxyd durch Reduktion von Bleihyperoxyd darzustellen, liess er chlorigsaures Natron auf die Lösung eines Bleisalzes wirken. Er bekam einen röthlich gelben Niederschlag, der beim Kochen oder beim längeren Verweilen in konzentrirter Lösung von chlorigsaurem Natron verändert wurde. Der Niederschlag zeigte sich als eine besondere Oxydationsstufe des Bleis mit Chlorblei verbunden. Um nun die Verbindung frei von Chlorblei zu erhalten, liess er chlorigsaures Natron auf eine alkalische Lösung von Bleioxyd einwirken. Der so erhaltene Niederschlag war röthlich gefärbt und hatte die Zusammensetzung: $Pb_2 O_3$. Die Substanz enthielt Wasser, jedoch in geringen Mengen und in variablem Verhältniss, so dass man es nicht als wesentlich für die Verbindung betrachten konnte. Die Eigenschaften des Bleisesquioxyds waren folgende. Es stellt ein zartes unkrystallinisches Pulver von

[1]) Comptes rendus XV, 1109.

[2]) Annalen der Pharmacie 21,21. »Ueber die Bleioxyde.«

röthlich gelber Farbe dar. Seine Feuchtigkeit verliert es erst vollständig bei einer Temperatur, die nicht weit von seinem Zersetzungspunkte liegt, jedoch würde der Wassergehalt nur annähernd der Formel: $2\,PbO_2 + (2\,PbO + H_2O)$ entsprechen. Salpetersäure, Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Essigsäure bilden Bleioxydsalze und lassen braunes Bleihyperoxyd zurück. Oxalsäure und Ameisensäure reduziren das Sesquioxyd unter Erwärmung und heftiger Gasentwickelung zu Oxyd. Salzsäure löst es auf; aus der Lösung scheiden Alkalien die Verbindung wieder aus. Die Lösung in Salzsäure ist jedoch nicht beständig, sie entwickelt Chlor und scheidet Chlorblei aus.

Den Sauerstoff der Verbindung bestimmte Winkelblech durch Erhitzen bis zum Schmelzen und Messen des Volumens des sich entwickelnden Sauerstoffs.

Diese Angaben wurden durch Hausmann[1]) bestätigt; er erwähnt noch, dass die Verbindung Kohlensäure aus der Luft anziehe, ohne die Farbe zu ändern. Welche Stellung man übrigens dem Bleisesquioxyd unter den Oxyden gab, geht daraus hervor, dass Winkelblech damals überhaupt die Oxyde des Bleis als Analoga der Oxyde des Eisens betrachtete, und dass er sowohl wie Hausmann den Versuch machte, einen Alaun des Bleisesquioxyds darzustellen, was ihnen aber nicht gelang.

Jaquelain[2]) löste Mennige in Eisessig und goss die Lösung in stark verdünntes Ammoniak; er erhielt einen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrates. Derselbe

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 91,235.

[2]) Gmelin-Kraut. Anorganische Chemie III. Blei und Sauerstoff C u. D.

wurde ausgewaschen und war bei 100° C. getrocknet wasserfreies Bleisesquioxyd. Dieses Bleisesquioxyd veränderte seine Farbe nicht bei 100° C., wurde jedoch bei 150° dunkel, ohne sich zu zersetzen.

II. Eigene Untersuchungen.

Ehe ich auf die speziellen Untersuchungen eingehe, will ich eine kurze Angabe der Methode vorausschicken, welche ich bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Sauerstoffbestimmungen inne gehalten habe. Um den Sauerstoff zu bestimmen, welcher eine höhere Oxydationsstufe, als das Bleioxyd ist, bedingte, bediente ich mich der Chlorbestimmung mit Hilfe des Chlorapparates von Bunsen. Die Bestimmung des Sauerstoffs mittelst dieser Methode beruht auf der Thatsache, dass alle Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, welche einen Theil ihres Sauerstoffs verhältnissmässig leicht abgeben, beim Behandeln mit Salzsäure Chlor entwickeln, indem der weniger festgebundene Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser bildet. Das sich entwickelnde Chlor wird in Jodkalium geleitet, wo es die äquivalente Menge Jod ausscheidet und Chlorkalium bildet. Das ausgeschiedene Jod bleibt im überschüssigen Jodkalium gelöst; es wird alsdann durch Titration mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt nach der Gleichung:

$$2\,Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,J = 2\,Na\,J + Na_2\,S_4\,O_6.$$

Da nun, wie wir oben gesehen gesehen haben, ein Atom Sauerstoff, welches die zu untersuchende Verbindung abgegeben

hat, zwei Atome Chlor frei macht, dieses wiederum zwei Atome Jod ausscheidet, ferner ein Molekül unterschwefligsaures Natron ein Atom Jod aufnimmt, so finden wir, dass zwei Moleküle des unterschwefligsauren Natrons einem Atome Sauerstoff entsprechen.

Die praktische Anwendung dieser theoretischen Betrachtungen zur Bestimmung des Sauerstoffs ist vermittelst des Chlorapparates von Bunsen, dem wir die Einführung dieser Methode in die Wissenschaft verdanken, verhältnissmässig einfach. Die zu untersuchende Substanz wird mit konzentrirter Salzsäure in einem Kölbchen erhitzt, das entweichende Chlor geht durch das mit dem Kölbchen durch einen Kautschukring verbundene Gasleitungsrohr in die mit Jodkalium zum Theil gefüllte Vorlage. Diese Vorlage beschränkt den Verlust durch Verdampfen von Jod auf ein äusserst geringes Maass. Die Vorlage wird durch Wasser kalt gehalten. Nach vollendeter Reaktion liess ich aus einer Quetschhahnbürette direkt unterschwefligsaures Natron in die Vorlage fliessen, um das Jod zum grössten Theil zu binden und das Verdampfen desselben zu verhüten. Alsdann wurde die Flüssigkeit sorgfältig in ein Becherglas gespült, mit Jodkadmiumstärkelösung versetzt und so lange unterschwefligsaures Natron hinzugefügt, bis die blaue Färbung der Stärke verschwand. Das zu diesen Bestimmungen angewandte Jodkalium zeigte sich beinahe vollkommen frei von jodsaurem Kali, denn beim Behandeln desselben mit Salzsäure wurden so geringe Spuren von Jod ausgeschieden, dass durch hinzugefügte Stärkelösung eine äusserst schwache Bläuung eintrat. Die mit dem Chlor zugleich übergehenden Salzsäuredämpfe konnten also das Resultat nicht in einer in Rechnung zu ziehenden Weise beeinträchtigen.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons wurde folgendermassen hergestellt. Ungefähr 24 gr. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron wurden auf 1000 cc. Wasser gelösst. Um diese Lösung zu stellen, ging ich vom chromsauren Blei aus. Letzteres wurde durch Fällen eines Bleisalzes mit saurem chromsauren Kali dargestellt und bei 150° C. im Luftbade getrocknet. Von der getrockneten Substanz wurden 0,203 gr. im Chlorapparat mit ganz konzentrirter Salzsäure gekocht. In kurzer Zeit bildete sich eine grüne Lösung von Chromchlorid. Diese rein grüne Färbung der Lösung dient als Indikator, dass die Reduktion der Chromsäure vollständig ist. Eine vollständige Reduktion der Chromsäure bei Anwendung des chromsauren Bleis kann nur durch ganz konzentrirte Salzsäure, nicht durch verdünnte, erreicht werden.

Um das in der Vorlage ausgeschiedene Jod zu binden, wurden 19,8 cc. der Titerlösung verbraucht. Aus der Gleichung $2\,Pb\,Cr\,O_4 + 16\,H\,Cl = Cr_2\,Cl_6 + 2\,Pb\,Cl_2 + 6\,Cl. + 8\,H_2\,O$ ersehen wir, dass 1 Molekül chromsaures Blei 3 Atome Chlor frei macht; wir finden durch Rechnung, dass die angewandte Menge 0,203 gr. 0,06689 gr. Chlor entwickelt. Diese Menge Chlor oder das ihm äquivalente Jod braucht zu seiner Bindung 0,4673 gr. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron ($Na_2\,S_2\,O_3 + 5\,H_2\,O$). Diese Gewichtsmenge ist in 19,8 cc. der Titerlösung enthalten, mithin enthält 1 cc. = 0,02360 gr. Bei einem zweiten Versuche wurden 0,294 gr. chromsaures Blei verwendet, und zur Titration des Jods 28,6 cc. gebraucht. Die entwickelte Menge Chlor ergiebt sich durch Rechnung = 0,09678 gr. Sie verlangt zur Bindung 0,6761 gr. unterschwefligsaures Natron, die in den 28,6 cc. der Lösung enthalten sind. Durch Division finden wir 1 cc. = 0,02364 gr.

Da man bei diesen Operationen immer etwas Jod durch Verdunsten verliert und den Gehalt der Titerlösung etwas bedeutender findet, als er wirklich ist, so darf man von dem beim zweiten Versuche etwas grösser gefundenen Gehalte absehen, und ich habe bei allen Sauerstoffbestimmungen 1 cc. der Titerlösung gleich 0,0236 gr. unterschwefligsaures Natron angenommen. 1 cc. der Lösung entspricht also 0,000761 gr. Sauerstoff.

Das Material, von welchem ich bei meiner Arbeit ausging, war Bleihyperoxyd und Kali.

Das Bleihyperoxyd stellte ich einfach durch Reinigen von käuflichem Bleihyperoxyd dar, welches sich bei der qualitativen Analyse als frei von mechanischen Beimengungen, wie Sand, oder Ziegelmehl, erwies. Das käufliche Bleihyperoxyd wurde mit verdünnter Salpetersäure gekocht, worin sich Bleioxyd und Spuren anderer Metalloxyde lösten, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das so gereinigte Bleihyperoxyd hatte eine tief dunkelbraune Farbe.

Das Kali verwendete ich in Form der im Handel vorkommenden Stängelchen (Kali hydricum fusum in baccis). Dieses Kali enthielt wie gewöhnlich kohlensaures Kali, etwas Chlorkalium und Spuren von schwefelsaurem Kali. Es war jedoch beinahe ganz frei von Thonerde. Auf diesen Umstand ist besonders Gewicht zu legen, da sich die Thonerde in alkalischer Lösung analog wie Bleihyperoxyd verhält und die darzustellenden Präparate verunreinigt.

Die alkalische Lösung des Bleihyperoxyds, das bleisaure Kali, wurde auf folgende Weise bereitet. In einem Silbertiegel wurden Kalistückchen mit ganz wenig Wasser erhitzt, bis alles Kali eine homogene Flüssigkeit bildete; alsdann

wurde Bleihyperoxyd in kleinen Portionen zugefügt. Dasselbe wurde unter lebhafter Reaktion von dem Kali zu einer grünen Schmelze gelöst. Bei dieser Darstellungsweise habe ich nie beobachtet, dass sich, wie Fremy angiebt, eine niedrigere Sauerstoffverbindung des Bleis bilde, die in Kalilauge nicht löslich sich ausschiede. Eine partielle Sauerstoffentwickelung scheint erst bei höherer Temperatur vor sich zu gehen. So entstand ein gelbes Oxyd, wenn Natronhydrat ohne Hinzufügung von Wasser geschmolzen wurde, in welchem Falle ein kleiner Theil des Sauerstoffs entwich, sobald Bleihyperoxyd in die Schmelze gebracht wurde. Die grüne Schmelze des bleisauren Kalis wurde mit wenig Wasser behandelt, worauf sich ein Theil des Bleihyperoxyds als in dem etwas verdünnten Kali unlöslich ausschied. Je mehr Wasser man zu der Lösung hinzufügt, desto mehr Bleihyperoxyd scheidet sich aus. Auch die etwas verdünnte Lösung des bleisauren Kalis hat eine grünliche Färbung.

Das Bleihyperoxyd ist verhältnissmässig schwierig in Kali löslich und unterscheidet sich dadurch von der Zinnsäure, von der ein Molekül sich in zwei Molekülen Kalihydrat zu zinnsaurem Kali löst.

Durch Verdunsten einer konzentrirten Lösung von bleisaurem Kali über Schwefelsäure, und am besten im Vacuum, erhält man farblose, durchsichtige Krystalle von bleisaurem Kali. Es gelang mir auf diese Weise, wohl ausgebildete Krystalle von ungefähr 6 mm. Länge zu erhalten. Diese Krystalle bleiben jedoch nur in der Mutterlauge unverändert; presst man sie mit Filtrirpapier ab, so werden sie nach einigen Minuten gelb und schliesslich braun, indem die Bleisäure ausgeschieden wird. Die Krystalle sind daher nur messbar, wenn sie von einer Schicht der Mutterlauge um-

geben sind. Sind sie etwas verwittert, so darf man sie nur wieder in die Mutterlauge zurückbringen, in welcher sie wieder vollkommen farblos werden, sich also wieder regeneriren.

Die kleineren Krystalle haben das Aussehen von sechsseitigen Tafeln, werden sie grösser so erhalten sie einen anderen Habitus. Wie es bei künstlichen Krystallen meist der Fall ist, sind sie verzogen, so dass sich ihre Form schlecht erkennen lässt. Herr Dr. Klien, Assistent des hiesigen mineralogischen Instituts, hat die Güte gehabt, die Krystalle einer genauen Prüfung zu unterziehen und mir darüber folgende Mittheilungen zu machen. Die Krystalle sind quadratisch, und zwar Combinationen eines Oktaëders von 104°32′ Endkanten- und 119°52′ Seitenkantenwinkel, mit dem ersten stumpferen Oktaëder. Ausserdem treten auf, das Prisma erster und zweiter Ordnung, und die Geradendfläche. Das Axenverhältniss ist a : c = 1 : 1,2216. Das bleisaure Kali ist also nicht mit dem zinnsauren Kali isomorph, welches letztere von Einigen für rhomboëdrisch, von Anderen für monoklin gehalten wird.

Um die Zusammensetzung des bleisauren Kalis festzustellen, wurden kleine Krystalle von 1 bis 2 mm. Durchmesser möglichst von der Mutterlauge durch Abpressen mit Filtrirpapier befreit und sofort analysirt, da die Krystalle sich auch über Schwefelsäure oder gebranntem Kalk bräunen und verwittern. Allerdings muss die Analyse eines solchen Salzes relativ bedeutende Abweichungen von der berechneten Zusammensetzung ergeben, denn die ganz konzentrirte alkalische Mutterlauge geht durch Abpressen doch nur unvollständig zu entfernen, und überdies halten ja alle Krystalle mehr oder weniger Mutterlauge eingeschlossen. Man erhält daher bei der Analyse immer zu viel Kali und Wasser und

zu wenig Bleisäure. 0,512 gr. des bleisauren Kalis wurden in Salzsäure gelöst, wobei sich keine Kohlensäure entwickelte. Die Lösung wurde nahezu eingedampft, um das freie Chlor und den grössten Theil der überschüssigen Säure zu verjagen. Alsdann wurde die Lösung verdünnt, und Schwefelwasserstoff hindurch geleitet. Das gebildete Schwefelblei wurde vom Chlorkalium durch Dekantiren vollständig getrennt, dann in einen Porzellantiegel gebracht, und im Trockenkasten erst bei 100° C. das Wasser verdampft, welches benutzt worden war, das Schwefelblei in den Tiegel zu spülen, und schliesslich wurde das Schwefelblei bei 130° C. vollständig getrocknet. Die Wägung ergab 0,3106 gr. Schwefelblei, und da die Bleisäure gleiches Molekulargewicht mit dem Schwefelblei hat, enthielt also das bleisaure Kali 0,3106 gr. Bleisäure.

Die Lösung des Chlorkaliums wurde in einer Porzellanschale über dem Wasserbade beinahe vollständig eingedampft, dann in einen Platintiegel gebracht, ganz eingedampft und bei schwacher Glühhitze getrocknet. Die Wägung ergab 0,2020 gr. Chlorkalium, woraus berechnet 0,1275 gr. Kaliumoxyd. Berechnen wir die Resultate auf Procente, und bestimmen wir das Wasser aus dem Verlust, so erhalten wir:

$$Pb\,O_2 = 60{,}66\ \%$$
$$K_2\,O = 24{,}54\ \%$$
$$H_2\,O = 14{,}80\ \%$$

Die Formel $Pb\,O_3\,K_2 + 3\,H_2\,O$ verlangt:

$$Pb\,O_2 = 61{,}72\ \%$$
$$K_2\,O = 24{,}33\ \%$$
$$H_2\,O = 13{,}95\ \%$$

Um wenigstens annähernd eine direkte Wasserbestimmung zu versuchen, wurden 0,328 gr. bleisaures Kali mit Filtrirpapier möglichst abgetrocknet und in einem Glasröhrchen

vorsichtig erwärmt. Die Krystalle färbten sich schnell dunkelbraun und es entwich sofort Wasser. Die Temperatur stieg dabei nicht bis zum Glühen des Glasröhrchens. Eine Wägung ergab einen Verlust von 0,031 gr. oder 9,57 %. Dieser Verlust würde annähernd 2 Molekülen Wasser entsprechen, welche 9,30 % der Verbindung ausmachen. Als die Temperatur bis nahe zur Glühhitze gesteigert wurde, ging noch Wasser fort, und es entwickelte sich auch Sauerstoff.

Behandelt man die Krystalle des bleisauren Kalis mit Wasser, so bräunen sie sich augenblicklich; es löst sich Kali auf, und die Bleisäure wird zum Theil ausgeschieden. Dieselbe Zersetzung bringt Alkohol hervor.

Bleisaures Kali ist also nur in Kalilauge löslich. Hiernach ist es einleuchtend, dass man unlösliche bleisaure Salze nicht wie die zinnsauren Salze darstellen kann, indem man das bleisaure Kali mit anderen Metallsalzen zusammenbringt. denn es wird durch das überschüssige Kali natürlich auch mehr Metalloxyd ausgefällt, als der Bleisäure entspricht.

Das bleisaure Natron wurde auf dieselbe Weise wie das bleisaure Kali dargestellt. Es wurde zu einer Schmelze von Natron mit wenig Wasser allmälig Bleihyperoxyd hinzugefügt. Die Schmelze wurde mit wenig Wasser behandelt, und da das bleisaure Natron verhältnissmässig schwer in seiner Mutterlauge löslich ist, so scheidet es sich gewöhnlich bald beim Erkalten der Lösung in kleinen Krystallen ab. Vermittelst der Loupe konnte man erkennen, dass ihre Form der des bleisauren Kalis ähnlich ist. Trotz häufiger Versuche gelang es mir nicht, eine einigermassen zufriedenstellende Analyse des bleisauren Natrons zu bekommen. Erstens erhielt ich das Natronsalz immer nur in kleinen Krystallen, und zweitens enthält es stets kohlensaures Natron,

welches mit auskrystallisirt, da es nicht zerfliesslich ist, wie das kohlensaure Kali.

Die Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung die Bleisäure in Flocken aus.

Alle in Kalilauge leicht löslichen Sauerstoffverbindungen der Metalle fällen beim Kochen der alkalischen Lösung des bleisauren Kalis die Bleisäure aus, indem sie selbst in Lösung gehen. Nimmt man z. B. Thonerde im Ueberschuss, und kocht mit bleisaurem Kali, so wird alle Bleisäure ausgefällt, und Thonerde geht in Lösung. Ganz ebenso verhalten sich Zinkoxyd und Bleioxyd.

Kocht man bleisaures Kali mit in Kali unlöslichen Oxyden, wie Kalk, Baryt, Magnesia, so verbindet sich die Bleisäure mit den Oxyden zu bleisauren Salzen. Wendet man diese Oxyde in genügender Menge an, so kann man die Bleisäure vollständig aus ihrer Lösung fällen, man gewinnt wieder reine Kalilauge. In diesem Falle verhält sich die Bleisäure wie die Thonerde. Wiederholte Analysen ergaben nicht Resultate, die einer reinen chemischen Verbindung entsprochen hätten. Es zeigte sich jedoch, dass annähernd ein Molekül Bleisäure an ein Molekül Kalk oder Magnesia gebunden war. Hierbei muss man jedoch eine Thatsache berücksichtigen, die bei der Anstellung dieser Versuche irre leiten kann. Kocht man eine Lösung des bleisauren Kalis für sich allein, so scheidet sich manchmal ein Theil der gelösten Bleisäure aus. Es lässt sich diese Erscheinung vielleicht dadurch erklären, dass beim Verdünnen der konzentrirten alkalischen Lösung trotz der Verdünnung die Bleisäure nicht ausfällt, und so gewissermassen eine übersättigte Lösung entsteht, die beim Kochen die überschüssige Bleisäure ausfallen lässt. Erhitzt man diese unlöslichen

Plumbate, so entweicht zuerst Wasser und beim Glühen Sauerstoff, die geglühte Substanz mit Salzsäure behandelt entwickelt kein Chlor; die Bleisäure ist also zu Bleioxyd reduzirt.

Die Verbindung der Bleisäure mit Kalk erscheint als ein gelbbraunes, diejenige mit Magnesia als ein braunes, die Barytverbindung aber als ein graues Pulver. Aus diesen Salzen scheidet Salpetersäure leicht die Bleisäure ab, während sich die Oxyde lösen.

Betrachten wir die Einwirkung alkalischer Lösungen von Metalloxyden auf bleisaures Kali, so erscheint uns von besonderem Interesse das Experiment, welches schon Fremy[1]) angestellt hatte, ohne das Resultat genau zu untersuchen, nämlich die Einwirkung einer alkalischen Lösung von Bleioxyd auf bleisaures Kali. Fremy giebt, wie im historischen Theile schon kurz erwähnt ist, an, dass beim Vermischen beider Lösungen sich augenblicklich ein gelbbrauner Niederschlag bilde, der ein Hydrat der Mennige sei. Wenn man aber nicht sehr verdünnte Lösungen anwendet, so entsteht der Niederschlag keineswegs augenblicklich, sondern die Flüssigkeit fängt nach einiger Zeit an, schwach zu opalisiren, und es scheidet sich im Verlauf mehrerer Stunden ein rother, körniger Niederschlag ab.

Dieser Niederschlag wurde mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis er ein konstantes Gewicht annahm. Durch qualitativen Versuch hatte ich vorher konstatirt, dass die Verbindung mit Salzsäure Chlor entwickelt, dass also in der Substanz eine höhere Oxydationsstufe des Bleies, als das Bleioxyd, vor-

[1]) Annales de Chimie et de Physique 3me série 12,492.

handen war. Um die Verbindung zu analysiren, wurden 0,392 gr. derselben im Chlorapparat mit Salzsäure behandelt. Die Reaktion ging schon bei gelindem Erwärmen vollständig vor sich. Das in der Vorlage ausgeschiedene Jod wurde mit der von mir gestellten Lösung des unterschwefligsauren Natrons titrit. Es wurden 16,1 cc. verbraucht. Da 1 cc. der Lösung, wie oben angegeben, 0,000761 gr. Sauerstoff entspricht, so enthielt die angewandte Substanz 0,01225 gr. oder 3,13 % mehr Sauerstoff, als dem Bleioxyd entspricht.

Das im Kölbchen vorhandene Chlorblei wurde in ein Becherglas gebracht, in heissem Wasser gelöst und dann Schwefelsäure hinzugefügt. Um das noch in Lösung befindliche schwefelsaure Blei auszufällen, wurde Alkohol der Lösung zugesetzt. Nach 24 Stunden hatte sich das schwefelsaure Blei vollständig zu Boden gesetzt, es wurde filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Das getrocknete schwefelsaure Blei wurde möglichst vollständig vom Filter auf Glanzpapier gebracht, das Filter mit einem reinen Eisendraht umhüllt und verbrannt. Die Filterasche, welche das im Filter noch vorhanden gewesene und theilweise reduzirte Blei enthielt, wurde in einen Porzellantiegel gebracht, mit ein paar Tropfen rauchender Salpetersäure und dann mit etwas Schwefelsäure behandelt, um das reduzirte Blei wieder in schwefelsaures Blei zu verwandeln. Die überschüssige Säure wurde bei mässiger Temperatur verdampft, und dann erst die Hauptmasse des schwefelsauren Bleis in den Tiegel gebracht. Das schwefelsaure Blei wurde dann längere Zeit geglüht, unter dem Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Die Wägung ergab 0,459 gr. schwefelsaures Blei, woraus sich 0,3136 gr. Blei berechnen; in Prozenten ausgedrückt 80,00 % Blei. Der dem Blei äquivalente Sauerstoff des

Oxyds beträgt 6,18 %. Ich berechne aus dem schwefelsauren Blei das Blei und den äquivalenten Sauerstoff getrennt, um die Beziehung des äquivalenten Sauerstoffs, zu dem durch den Chlorapparat gefundenen, den ich in dieser und den folgenden Analysen bei der Zusammenstellung der Resultate hinter den ersteren setze, augenscheinlich zu machen.

Stellen wir die Resultate zusammen, indem wir Wasser aus dem Verlust berechnen:

$$Pb = 80{,}00\ \%$$
$$O = 6{,}18\ \%$$
$$O = 3{,}13\ \%$$
$$H_2O = 10{,}69\ \%$$

Dividiren wir durch die Atomgewichte, so erhalten wir folgende Zahlenverhältnisse:

$$Pb = 80{,}00\ \% : 207 = 0{,}3865$$
$$O = 6{,}18\ \% : 16 = 0{,}3863$$
$$O = 3{,}13\ \% : 16 = 0{,}1956$$
$$H_2O = 10{,}69\ \% : 18 = 0{,}5939$$

Nehmen wir den im Chlorapparat gefundenen Sauerstoff als Einheit an, so sehen wir, dass auf ein Molekül dieses Sauerstoffs 2 Moleküle Sauerstoff des Oxyds, 2 Moleküle Blei und 3 Moleküle Wasser vorhanden sind. Die untersuchte Verbindung hat demnach die Formel:

$$Pb_2O_3 + 3H_2O.$$

Die Theorie verlangt für diese Formel:

$$Pb = 80{,}23\ \%$$
$$O = 6{,}20\ \%$$
$$O = 3{,}10\ \%$$
$$H_2O = 10{,}47\ \%$$

Wir sehen also, dass der besprochene Niederschlag nicht, wie Fremy behauptete, Mennige ist, sondern das Hydrat des von Winkelblech entdeckten Bleisesquioxyds. Die Entstehungsweise dieser Oxydationsstufe aber zeigt uns, dass wir es hier nicht mit einer Sauerstoffverbindung zu thun haben, die etwa dem Eisenoxyd entspräche, sondern wir haben die Verbindung zweier Oxydationsstufen des Bleis vor uns, nämlich des Bleihyperoxyds und des Bleioxyds. Das Bleisesquioxydhydrat ist bleisaures Bleioxyd mit Wasser verbunden, ganz analog dem bleisauren Kali, und wir können uns die Bildungsweise in der Art vorstellen, dass das Kalium im bleisauren Kali durch Blei substituirt wird.

$$Pb\,O_3\,K_2 + Pb\,O_2\,K_2 = Pb\,O_3\,Pb + 2\,K_2\,O$$

Auch stimmen beide Verbindungen darin überein, dass sie mit 3 Molekülen Wasser verbunden sind.

Um vollkommen sicher zu sein, dass unter allen Umständen sich aus alkalischer Lösung nur Bleisesquioxyd, nie aber Mennige ausscheide, brachte ich in einen bedeutenden Ueberschuss von alkalischer Bleioxydlösung bleisaures Kali. Es bildete sich auch hier allmälig ein rother Niederschlag, der ausgewaschen, getrocknet und auf dieselbe Weise wie der vorhergehende analysirt wurde. Zur Analyse wurden 0,422 gr. des Niederschlages verwendet. Zur Titration des Jods im Chlorapparat wurden 17,1 cc. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht. Dieser Verbrauch entspricht 0,0130 gr. Sauerstoff oder 3,08 %.

Schwefelsaures Blei wurde gefunden 0,495 gr., woraus sich 0,3382 gr. Blei oder 80,14 % und 6,19 % Sauerstoff ergeben. Berechnen wir das Wasser aus dem Verlust, so erhalten wir folgende Zusammensetzung:

$$Pb = 80{,}14\ \%$$
$$O = 6{,}19\ \%$$
$$O = 3{,}08\ \%$$
$$H_2O = 10{,}59\ \%$$

Also auch in dem Falle, wo der Ueberschuss des alkalischen Bleioxyds die günstigste Bedingung für die Bildung einer Oxydationsstufe des Bleis, wie sie die Mennige darbietet, bildet, entsteht nur Bleisesquioxyd.

Um den Wassergehalt der Verbindung direkt zu bestimmen, wurden 0,547 gr. derselben in einem Porzellantiegel erhitzt unter konstanter Beibehaltung einer Temperatur, die unter der Glühhitze des Tiegels lag. Es entwich bei dieser Temperatur kein Sauerstoff. Die Verbindung verlor 0,0565 gr. an Gewicht. Dieser Gewichtsverlust entspricht 10,33 %. Um die Richtigkeit der vorhergehenden Analysen zu prüfen und mich zu überzeugen, ob ich nicht etwa Spuren von Alkalien mit als Blei gewogen hätte, da ja etwa vorhandene schwefelsaure Alkalien durch den Zusatz von viel Alkohol zu der das schwefelsaure Blei enthaltenden Flüssigkeit hätten mit ausfallen können, so bestimmte ich in einer weiteren Analyse das Blei als Schwefelblei.

0,608 gr. der Verbindung ergaben im Chlorapparat behandelt 0,0188 gr. Sauerstoff oder 3,11 %. Die Lösung des Chlorbleis, welche nur wenig freie Salzsäure enthielt, wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, das erhaltene Schwefelblei in einen Porzellantiegel gebracht und im Trockenkasten bei 120—130° C. getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor. Gefunden 0,564 gr. Schwefelblei. Das daraus berechnete Blei giebt 0,4884 gr. oder 80,33 %. Der Sauerstoff 6,21 %. Das Wasser ist wiederum aus dem Verluste bestimmt.

$Pb = 80{,}33\ \%$
$O = 6{,}21\ \%$
$O = 3{,}11\ \%$
$H_2O = 10{,}35\ \%$

Wie oben schon angegeben, erhält man die Verbindung, das bleisaure Bleioxyd, durch Vermischen der Lösungen von bleisaurem Kali und Bleioxyd-Kali. Bei der Darstellung des letzteren wurde folgendermassen verfahren. Das Bleioxyd wurde durch Glühen des reinen Bleihyperoxyds gewonnen. Ganz wie bei der Darstellung des bleisauren Kalis wurde das Bleioxyd in dem schmelzenden Kali gelöst, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und durch Asbest filtrirt. Zur Gewinnung des bleisauren Bleioxyds mischt man am besten beide Lösungen ungefähr in dem Verhältniss, in welchem sie in Reaktion treten; man erhält erstens so die grösste Ausbeute, und zweitens vermeidet man einen Uebelstand, der beim Auswaschen der Verbindung eintreten kann. Wäscht man z. B. einen Niederschlag, der noch viel Bleisäure in alkalischer Lösung enthält, so kann durch Anwendung von viel Wasser Bleisäure ausgeschieden werden, wodurch dann die Verbindung verunreinigt wird. Will man diese Fehlerquelle vollständig vermeiden, so giesst man zunächst die Lösung vom Niederschlage ab, behandelt letzteren mit mässig verdünnter Kalilauge und lässt einige Zeit stehen. Das dem Niederschlage noch anhaftende bleisaure Kali oder auch Bleioxyd-Kali löst sich in der Kalilauge auf; nachdem man auch diese Kalilauge vom Niederschlage abgegossen hat, entzieht man die grösste Menge der Kalilauge dem Niederschlage durch Dekantiren und wäscht dann schliesslich die Verbindung auf einem Filter vollständig mit heissem Wasser aus.

Um den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Verbindung zu prüfen, wurden 0,6855 gr. derselben, die vorher 10 Tage über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet worden waren, im Luftbade zunächst auf 110° C. erhitzt. Es war bald ein Gewichtsverlust zu konstatiren, und zugleich wurde die Verbindung dunkler, schliesslich braun. Ein konstantes Gewicht zeigte dann die Verbindung zwischen 160—170° C. Dies Gewicht änderte sich nicht auch bei einer Temperaturerhöhung bis 180 und 190° C. Die Substanz wog 0,6615 gr., hatte also 0,024 gr. verloren; dieser Verlust entspricht 3,50 % oder einem Molekül Wasser, welches 3,49 % der Verbindung beträgt. Von dieser auf 170° C. erhitzten Substanz wurden 0,361 gr. im Chlorapparat mit Salzsäure behandelt. Zur Titration des Jods wurden 15,1 cc. verbraucht, was 0,0115 O oder 3,19 % entspricht. Schwefelsaures Blei wurde gefunden 0,4385 gr., woraus sich 0,2996 gr. oder 83,00 % Blei und 6,42 % Sauerstoff ergeben.

$$Pb = 83{,}00\ \%$$
$$O = 6{,}42\ \%$$
$$O = 3{,}19\ \%$$
$$H_2O = 7{,}39\ \%$$

Der Formel $Pb_2 O_3 + 2 H_2O$ würde folgende Zusammensetzung entsprechen:

$$Pb = 83{,}13\ \%$$
$$O = 6{,}43\ \%$$
$$O = 3{,}21\ \%$$
$$H_2O = 7{,}23\ \%$$

Die beiden noch in der Verbindung verbleibenden Moleküle Wasser sind verhältnissmässig fest gebunden. Erst beim Erhitzen über 210° C. trat weiterer Gewichtsverlust ein, und die letzten Spuren des Wassers scheinen erst bei

einer Temperatur zu entweichen, welche nicht weit von dem Punkte entfernt ist, wo die Verbindung Sauerstoff entwickelt. Es bildet sich dann zunächst schön rothe Mennige und schliesslich gelbes Bleioxyd.

Das bleisaure Bleioxyd bildet ein schön rothes bis gelbbraunes Pulver, je nachdem es sich langsam aus konzentrirtem, oder schnell aus verdünnterem Kali ausgeschieden hat. Es wird an der Luft nicht merklich verändert und unterscheidet sich dadurch von dem durch Winkelblech und Hausmann dargestellten Bleisesquioxyd, welches nach Hausmann Kohlensäure aus der Luft anziehen soll. Salzsäure löst dasselbe vollständig; die Lösung lässt aber besonders in der Wärme Chlor entweichen. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure scheiden Bleihyperoxyd ab und verbinden sich mit dem Bleioxyd. Oxalsäure wird unter lebhafter Reaktion zu Kohlensäure oxydirt und Bleioxyd bleibt zurück.

$$Pb_2\,O_3 + C_2\,O_4\,H_2 = 2\,Pb\,O + 2\,CO_2 + H_2\,O$$

Der Rückstand brauste nicht mit Salzsäure und enthielt auch keine Oxalsäure, denn die Salzsäure entwickelte noch Chlor, welches die Oxalsäure unter Kohlensäureentwickelung oxydirt haben würde. Die Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure giebt auch Winkelblech als Eigenschaft seines Sesquioxydes an. Kocht man das bleisaure Bleioxyd mit Kalilauge, so löst sich zunächst Bleioxyd mit Leichtigkeit auf, und Bleihyperoxyd bleibt zurück. Wendet man aber Kali in hinreichender Menge an, so löst sich auch das Bleihyperoxyd. Das bleisaure Bleioxyd ist also, wenn auch schwierig, in Kalilauge löslich.

Anhangsweise sei hier erwähnt, dass auch die Mennige sich gegen Kali wie das bleisaure Bleioxyd verhält. Be-

handelt man Mennige mit kochendem oder schmelzendem Kali, so löst sich zunächst nur Bleioxyd auf. Der Rückstand muss natürlich eine sauerstoffreichere Oxydationsstufe des Bleis sein. Er zeigt eine saturirtere Färbung als die Mennige; je mehr man Kali anwendet, desto dunkler wird der Rückstand. Erst wenn das Bleioxyd vollständig in Lösung gegangen ist, löst sich bei Anwendung bedeutender Mengen Kali auch Bleihyperoxyd auf.

Fügt man zu der Lösung von bleisaurem Kali alkalische Lösungen von anderen Metalloxyden, wie Thonerde oder Zinkoxyd, so entsteht nicht ein Niederschlag, wie Fremy behauptet. Es scheint, dass er zu dieser Behauptung nicht durch angestellte Versuche gekommen ist, sondern dass er, da er die Bildung des bleisauren Bleioxydes beobachtet hatte, a priori die Bildung der analogen bleisauren Salze in gleicher Weise voraussetzte. Er stellt nämlich die Behauptung nur in kurzen Worten hin, ohne nähere Angaben auch nur über etwaige physikalische Eigenschaften der Niederschläge zu machen.

Wiederholte Versuche haben folgendes Resultat ergeben. Bringt man mässig konzentrirte Lösungen von bleisaurem Kali und z. B. Zinkoxyd-Kali zusammen, so tritt keinerlei Reaktion ein. Fügt man möglichst konzentrirte Lösung von Zinkoxyd-Kali zu bleisaurem Kali, so krystallisirt in wenigen Stunden bleisaures Kali aus. Diese Wirkung erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass Zinkoxyd-Kali sehr leicht, bleisaures Kali dagegen schwerer in Kalilauge löslich ist. Man kann diese Methode dazu benutzen, um in verhältnissmässig kurzer Zeit erkennbare Krystalle des bleisauren Kalis zu erhalten. Auf diese Weise gelang es mir, solche von 2 — 3 mm. Durchmesser zu bekommen. Da ich bei der

Bildung des bleisauren Bleioxydes beobachtet hatte, dass diese Substanz am schnellsten fällt, wenn man die alkalische Lösung verdünnt, so setzte ich zu der alkalischen Lösung der Bleisäure und des Zinkoxyds 4 — 5 Volumina Wasser. Die Flüssigkeit opalisirte zwar schwach, jedoch war selbst nach 24 Stunden noch kein Niederschlag entstanden. Ich setzte dann zu der Lösung stark verdünnte Salzsäure. Es fiel ein gelbbrauner flockiger Niederschlag. Derselbe wurde zur qualitativen Bestimmung mit Salpetersäure behandelt. Bleihyperoxyd blieb ungelöst, und in Lösung befand sich Zinkoxyd und etwas Bleioxyd. Quantitative Analysen ergaben, dass der Niederschlag in der That analog dem bleisauren Bleioxyd zusammengesetzt war, nur war nicht das Bleioxyd vollständig durch Zinkoxyd substituirt. Entweder enthielt also die Lösung des bleisauren Kalis etwas Bleioxyd-Kali, oder auch wurde durch die Einwirkung der Salzsäure ein Theil der Bleisäure zu Bleioxyd reduzirt.

Die Darstellung bleisaurer Salze durch mässiges Glühen von Bleioxyd mit anderen Metalloxyden, die nach Fremy besonders beim Erhitzen von Bleioxyd mit Kalk oder Baryt leicht vor sich gehen soll, indem das Bleioxyd lebhaft Sauerstoff aufnimmt, scheint mindestens das Einhalten einer sehr konstanten Temperatur zu verlangen, wie das z. B. bei der Darstellung der Mennige der Fall ist; denn beim Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth nahm ein inniges Gemenge von Bleioxyd mit reiner Magnesia keinen Sauerstoff auf. Es wurden in einem Porzellantiegel ein Gemenge von Bleioxyd und Magnesia im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen, und bei einem zweiten Versuch im Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül bis zur schwachen Rothglühhitze erhitzt. Es hätte sich im ersten Versuch eine der Mennige,

im zweiten Versuch eine dem bleisauren Bleioxyd analoge Verbindung durch Aufnahme von Sauerstoff bilden können. Die beiden Gemenge änderten aber nur ihre Farbe von der schmutziggelben zu einer schönen hellgelben. Nach einer Stunde wurde eine Probe des Gemisches mit Salzsäure behandelt, aber es entwickelte sich kein Chlor. Mit dieser Beobachtung stimmt auch die vorher schon erwähnte Thatsache überein, dass z. B. bleisaure Magnesia, welche man durch Kochen von Magnesia mit bleisaurem Kali erhält, bei schwacher Rothglühhitze Sauerstoff entwickelt, und schon nach kurzer Zeit eine Probe der Verbindung bei Behandlung mit Salzsäure kaum noch Spuren von Chlor wahrnehmen lässt.

Schliesslich will ich noch anführen, dass ich im Laufe meiner Untersuchungen über das bleisaure Kali auch eine, wie ich glaube, erwähnenswerthe Beobachtung über die der Bleisäure korrespondirende Chlorverbindung, das Bleitetrachlorid, gemacht habe. Löst man nämlich bleisaures Kali oder auch Bleihyperoxyd in Salzsäure bei niedriger Temperatur, und fügt man zu der Lösung Schwefelsäure, so entsteht erst in dem Maasse, als Chlor entweicht, ein Niederschlag von schwefelsaurem Blei. Eine in der Kälte dargestellte Lösung von Bleitetrachlorid wurde mit Schwefelsäure versetzt und in einem verschlossenen Gefässe 3 Wochen lang aufbewahrt; während dieser Zeit hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet. Erst als das Chlor des Bleitetrachlorids verkocht wurde, fiel das schwefelsaure Blei aus.

Ich habe in der vorliegenden Arbeit zwischen den positiven Resultaten auch mehrere negative aufgenommen, die ja auf die Förderung der wissenschaftlichen Erkenntniss eines bestimmten Gebietes nicht direkt von Einfluss sind.

Ich glaubte aber dieselben nicht unerwähnt lassen zu dürfen, da die Angabe solcher negativen Resultate dann von einigem Nutzen sein kann, wenn es aus irgend einem Grunde wünschenswerth erschiene, eine der in dieser Arbeit berührten Verbindungen darzustellen. Es wäre dann wenigstens auf einige Klippen aufmerksam gemacht, an denen die Darstellung der Verbindung scheitert, die aber, wenn man sie erkannt hat, möglicherweise vermieden werden können.

Lebenslauf.

Ich, Otto Seidel, katholisch, bin geboren den 30. December 1854 zu Neisse, besuchte die dortige Realschule I. Ordnung und verliess sie zu Ostern 1874 mit dem Zeugniss der Reife. Nachdem ich in meiner Vaterstadt als Einjährig-Freiwilliger meiner Dienstpflicht beim 4. O.-S. Infanterie-Regiment No. 63 genügt hatte, bezog ich die Universität Leipzig, um Naturwissenschaften zu studiren. Ich hörte dort während dreier Semester die Vorlesungen der Herren: Carus, Credner, Hankel, Hermann, Kolbe, Leuckart, Neumann, Reclam, Seydel, Wiedemann, Zirkel und Zöllner. Ein Semester arbeitete ich im Laboratorium des Herrn Professor Kolbe.

Von Michaelis 1876 ab setzte ich meine Studien in Breslau fort und hörte die Vorlesungen der Herren: Cohn, Dilthey, Grube, v. Lasaulx, Löwig, Poleck, v. Richter, Römer. Praktisch arbeitete ich ein Semester im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Poleck, dann zwei Semester im chemischen Laboratorium des Herrn Geheimrath Professor Dr. Löwig, im mineralogischen Institut bei Herrn Geheimrath Professor Dr. Römer, in der Zoologie bei Herrn Staatsrath Professor Dr. Grube.

Allen genannten Herren, besonders aber den Herren: Geheimrath Professor Dr. Löwig, Geheimrath Professor Dr. Römer, Staatsrath Professor Dr. Grube, und Dr. v. Richter, unter deren specieller Leitung ich die letzten Semester gearbeitet habe, statte ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank ab.

Thesen.

1. Die Mennige und das Bleisesquioxyd sind als salzartige Oxyde des Bleies aufzufassen.
2. Die dualistischen Formeln von Berzelius stellen die Reaktionen der anorganischen Chemie einfacher dar, als die jetzt gebräuchlichen atomistischen.
3. Das periodische System von Lothar Meyer ist bei Anordnung des Stoffs eines Lehrbuches der anorganischen Chemie zu berücksichtigen.